

ABSTRACT FOR BE 699171

L15 ANSWER 1 OF 1 HCAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS
 AN 1968:30665 HCAPLUS
 DN 68:30665
 TI Thermoplastic molding compositions based on ethylene and unsaturated
 carboxylic acids
 IN Von Bonin, Wulf; Bartl, Herbert
 PA Farbenfabriken Bayer A.-G.
 SO Ger., 4 pp.
 CODEN: GWXXAW
 DT Patent
 LA German
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 1255305	B	19671130	DE 1966-F49347	19660531
	BE 699171	A	19671103	BE 1967-699171	19670529 <--
PRAI	DE 1966-F49347		19660531		

AB Thermoplastic molding compns. for molded articles or coatings are prepd. from copolymers consisting of ethylene (I), .alpha.,.beta.-unsatd. carboxylic acids, and other comonomers, and where the H atoms in the CO₂H group have been partially or completely substituted with metallic ions of Groups I, II, III, IVA, and VII. Thus, to the Na salt of a I-methacrylic acid copolymer, with no measurable melt index, was added stearic acid (II) and the compn. mixed on a toothed roll at 120.degree.. The addn. of 11 and 50% I gave a melt index of 5.5 and 6.5, resp. Similar results were obtained when the Ca salt was used and oleic acid added. The copolymers of I with maleic acid and acrylic acid, consisting of the Zn or Al salts, with no measurable melt index, were mixed with either ricinoleic, linoleic, adipic, abietic, .epsilon.-aminocaproic, or azelaic acid and the melt index increased to anywhere from 3 to 16.

GR 1113409



Classification Internationale :

C08f

Brevet mis en lecture le :

3 -11- 1967

699.171

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 29 mai 1967 à 15 h. 45

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: FARBERFABRIKEN BAYER AKTIEN-
GESELLSCHAFT,
à Leverkusen (Allemagne),
repr. par M. J. & L. Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Nouvelles masses de résines synthétiques
formables,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet dé-
posée en Allemagne (République Fédérale) le 31 mai 1966,
n° F 49 547 17c/39b.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'inventeur et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 juillet 1967

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE

Le Directeur Général,

8991.1

H.5253 - cas 3242
JJV/EB/GD

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

Nouvelles masses de résines synthétiques formables

Société dite : FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

C.I. Demande de brevet de la République Fédérale allemande
F 49 347 IVc/39 b déposée le 31 mai 1966.

La présente invention concerne des masses de résines synthétiques formables à base de copolymères, contenant des ions métalliques, de l'éthylène et d'acides carboxyliques α - β -insaturés en mélange avec des acides carboxyliques contenant plus de 5 atomes de carbone.

On sait que l'on peut faire réagir des copolymères de l'éthylène et d'acides carboxyliques α - β -insaturés avec des composés métalliques solubles à l'eau, ce qui provoque la neutralisation des groupes carboxyles contenus dans les copolymères. Ces masses de résines synthétiques possèdent à

Le A 10 079-B


✓

l'état solide les propriétés de polymères réticulés mais elles sont fusibles et présentent ensuite les propriétés de polymères non-réticulés. Dans la préparation comme dans la transformation de ces résines synthétiques de type salin, on se heurte à des difficultés considérables, en particulier lorsqu'on part de copolymères à haut poids moléculaire et qu'on utilise des composés métalliques polyvalents pour neutraliser les groupes carboxyles du copolymère.

Ces métaux polyvalents, par exemple les métaux alcalino-terreux, le zinc, l'aluminium ou le plomb, provoquent un renforcement trop marqué du copolymère lorsqu'on les utilise en quantité notable pour neutraliser les groupes carboxyles du copolymère. Il se produit une "réticulation saline" trop intense et les produits ne peuvent plus être travaillés, à moins d'opérer à des températures par trop élevées. Dans certains cas, les matières sont également dures et brisantes.

Lorsqu'on utilise les sels de métaux alcalins pour neutraliser les groupes carboxyles des copolymères de l'éthylène, les difficultés de transformation ne sont pas aussi marquées. Mais les groupements carboxylates de métaux alcalins contenus dans les polymères provoquent une sensibilité plus marquée à l'eau.

Le brevet belge n° 611.627 décrit déjà le mélange d'homo- et de copolymères de monomères à insaturation oléfinique avec des proportions de 0,05 à 5% en poids, par rapport

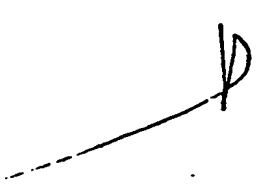


au mélange total, d'acides carboxyliques contenant au moins 4 atomes de carbone, en vue d'améliorer les propriétés techniques d'utilisation, par exemple en vue d'augmenter la résistance aux chocs et le module d'élasticité.

Le brevet belge n° 616.888 décrit en outre l'addition de 0,1 à 5% en poids d'acides carboxyliques à 6-60 atomes de carbones à des homopolymères de monooléfines, en particulier de l'éthylène, pour améliorer les propriétés techniques d'utilisation.

La demande de brevet japonais n° 15.938/1961 (voir Chemisches Zentralblatt, 1965, tome 21, n° 2808) concerne le mélange de polyéthylène avec 0,003 à 5% en poids de savons de lithium d'acides gras contenant au moins 6 atomes de carbone ou d'acides naphténiques. Cette addition provoquerait une inhibition des formations de crevasses lors d'un chauffage prolongé du polymère.

On utilise par contre dans la présente invention des copolymères de l'éthylène et d'acides carboxyliques α - β -insaturés et éventuellement d'autres monomères dans lesquels les atomes d'hydrogène des groupes carboxyles contenus dans le copolymère sont remplacés en totalité ou en partie par des ions métalliques mono- ou polyvalents. L'addition d'acides carboxyliques contenant plus de 5 atomes de carbone en quantités de 0,1 à 100% en poids à un tel copolymère réticulé par les ions et à peine susceptible d'être travaillé le rend plus souple et bien apte au travail. On a constaté avec surprise



qu'on pouvait préparer des masses de résines synthétiques homogènes, claires ou transparentes et qui n'ont pratiquement aucune tendance à la démixtion. On suppose que ces propriétés avantageuses des masses de formage thermoplastique de l'invention sont conditionnées par l'effet d'interaction entre les ions métalliques du copolymère contenant des groupes carboxyles et les groupes carboxyles de l'acide carboxylique ajoutés. Les résultats obtenus dans la présente invention n'ont jamais été publiés antérieurement et n'ont jamais été approchés antérieurement.


La présente invention vise également à améliorer l'aptitude au travail des copolymères de l'éthylène et d'acides carboxyliques α - β -insaturés durant et après la neutralisation des groupes carboxyles par des composés métalliques polyvalents, en particulier l'aptitude au travail des polymères à haut poids moléculaire. Elle vise également à l'obtention de copolymères de l'éthylène et d'acides carboxyliques α - β -insaturés présentant une sensibilité à l'eau aussi faible que possible. En outre, il est tout à fait souhaitable d'exploiter dans la préparation de masses de résines synthétiques des acides gras bon marché et existant en grandes quantités.

L'invention concerne donc des masses de résines synthétiques formables à base de copolymères de l'éthylène et d'acides carboxyliques α - β -insaturés et éventuellement d'autres comonomères dans lesquelles les atomes d'hydrogène des groupes carboxyles des copolymères sont substitués en totalité ou en

D

partie par des ions métalliques mono- ou polyvalents, les copolymères exempts d'ions métalliques possédant un indice de fusion d'au moins 0,2 g/10 minutes, ces copolymères étant caractérisés en ce qu'ils contiennent de 0,1 à 100% en poids, par rapport au copolymère contenant des ions métalliques, d'acides carboxyliques contenant plus de 5 atomes de carbone.


Il est tout à fait surprenant qu'on puisse obtenir des masses de résines synthétiques homogènes, claires ou transparentes et ne tendant pas à la démixtion par combinaison des copolymères précités du type salin avec des acides carboxyliques contenant plus de 5 atomes de carbone car en général, ces acides carboxyliques ne sont pas bien compatibles avec les copolymères précités. Il est en outre tout à fait surprenant que l'addition d'acides carboxyliques contenant plus de 5 atomes de carbone, plus particulièrement d'acides carboxyliques aliphatiques contenant plus de 10 atomes de carbone, comme l'acide oléique, à un sel métallique polyvalent, comme le sel de calcium, d'un copolymère éthylène-acide acrylique à haut poids moléculaire, dur, réticulé par les ions et à peine susceptible d'être travaillé, transforme ce copolymère en un produit souple et parfaitement apte au travail. On ne pouvait pas s'attendre non plus à ce qu'un tel sel métallique polyvalent polymère, considéré comme entièrement insoluble dans les solvants aqueux ou dans les solvants organiques usuels, absorbe facilement les acides gras ajoutés, lesquels se transforment en



un constituant du polymère qui a réagi avec les autres constituants. Ce fait est confirmé par la transparence complète dans certains cas des masses de résines synthétiques obtenues et l'absence pratiquement complète d'exsudation des acides carboxyliques incorporés, sauf aux fortes additions. Finalement, on a également constaté que l'addition de grandes quantités d'acides carboxyliques contenant plus de 5 atomes de carbone ne provoquait qu'un amoindrissement nul ou faible de la résistance à la rupture des polymères de type salin, alors que l'allongement à la rupture est lui-même augmenté dans une mesure avantageuse.

On utilise comme copolymères de l'éthylène et d'acides carboxyliques α - β -insaturés les copolymères contenant au moins 40 moles pour cent et de préférence 50 à 96 moles pour cent d'éthylène copolymérisé, de 1 à 30 moles pour cent, de préférence de 2 à 20 moles pour cent d'acides carboxyliques copolymérisés et éventuellement certaines proportions de motifs polymérisés d'autres monomères. Ces copolymères doivent présenter un indice de fusion d'au moins 0,2 g/10 mn mais l'indice de fusion peut également dépasser 100 g/10 mn. L'indice de fusion est déterminé par la méthode de la norme américaine ASTM-D-1238-57T.

En dehors de l'acide carboxylique α - β -insaturé ou des acides carboxyliques α - β -insaturés et de l'éthylène, ces copolymères de l'éthylène peuvent également contenir d'autres comonomères polymérisés, en proportions allant jusqu'à 30 moles pour cent.

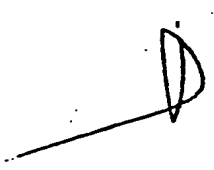


Les composants de copolymérisation qui conviennent sont par exemple :

a). Les dérivés d'acides monocarboxyliques à insaturation α - β -oléfinique comme les amides acrylique et méthacrylique, les nitrile acrylique et méthacrylique, les esters acryliques et méthacryliques, en particulier les esters d'alcools aliphatiques saturés ou cycloaliphatiques monovalents contenant de 1 à 20 atomes de carbone, par exemple les esters des acides précités et du méthanol, de l'éthanol, du propanol, de l'isopropanol, de l'isobutanol, de l'hexanol, de l'octanol, de l'alcool stéarylique, du cyclohexanol, du méthylcyclohexanol ou encore de l'alcool benzylique, du phénol, du crésol, de l'alcool furfurylique. Les monoesters d'acides monocarboxyliques à insaturation α - β -monooléfinique contenant de 3 à 4 atomes de carbone et d'alcools aliphatiques saturés bivalents contenant de 2 à 4 atomes de carbone, et par exemple le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, de 2-hydroxypropyle, de 4-hydroxybutyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, de 2-hydroxypropyle, de 4-hydroxybutyle;

b) Les composés vinyliques aromatiques comme le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le p-chlorostyrène ou d'autres vinylbenzènes substitués dans le noyau;

c) Les esters de l'alcool vinylique et d'acides carboxyliques contenant de 2 à 18 atomes de carbone ou d'acides halohydriques, les esters vinyliques, les cétones vinyliques,



et par exemple le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le stéarate de vinyle, l'éther vinyléthylique, l'éther vinylisobutylique ou les amides vinyliques comme la vinylformamide et la vinyl-acétamide;

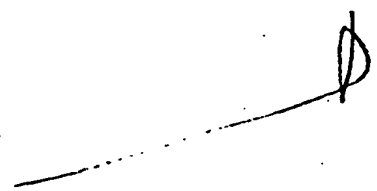
d) Les dioléfinés conjugués contenant de 4 à 6 atomes de carbone comme le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthylbutadiène, le chloroprène;

e) Le propylène, le cycloheptatriène, le norbornadiène.

On préfère comme comonomères additionnels les esters acryliques, les esters méthacryliques, et les esters vinyliques énumérés.

Bien que l'on puisse utiliser des copolymères de l'éthylène contenant ces monomères additionnels, on préfère utiliser des copolymères de l'éthylène et exclusivement d'acides carboxyliques α - β -insaturés.


Les acides carboxyliques doivent être contenus dans le polymère en quantités de 1 à 30 moles %, de préférence de 2 à 20 moles %. Les acides carboxyliques qui conviennent sont de préférence l'acide acrylique et l'acide méthacrylique. Mais on peut également utiliser l'acide itaconique, l'acide maléique et l'acide fumarique, leurs semi-esters d'alcools contenant 1 à 2 atomes de carbone, par exemple le maléate et le fumarate de monoéthyle. Les acides carboxyliques précités contiennent de 3 à 5 atomes de carbone.



On peut également utiliser dans les masses de résines synthétiques de l'invention des copolymères de l'éthylène dans lesquels les groupes carboxyles ont été obtenus par une opération subséquente, par exemple une oxydation, un greffage, une hydrolyse ou une saponification ou une réaction d'un corps à structure éventuellement organo-métallique avec CO_2 , ou une réaction d'un groupe réactif qui se transforme en un groupe carboxyle (par exemple la réaction d'un groupe OH avec un anhydride d'acide d'un acide carboxylique polyvalent (ce qui donne un semi-ester).

La préparation des copolymères de l'éthylène et d'acides carboxyliques α - β -insaturés accompagnés éventuellement d'autres comonomères peut être effectuée par des techniques connues en soi, par exemple à des pressions comprises entre 50 et 300 atmosphères et à des températures comprises entre 50 et 300°C, par polymérisation déclenchée à l'aide d'ions ou de radicaux libres, comme décrit par exemple dans le brevet belge n° 679.490, dans la demande de brevet français n° 57.538 en date du 14/4/66 au nom de la demanderesse, dans les brevets allemands n° 650.038 et 745.425 ou dans le brevet français n° 1.330.948.

La préparation des sels métalliques par neutralisation des copolymères précités de l'éthylène et d'acides carboxyliques α - β -insaturés accompagnés éventuellement d'autres comonomères peut être effectuée conformément au procédé décrit



dans le brevet français n° 1.336.464 ou du brevet belge n° 621.846.

La neutralisation des groupes carboxyles des copolymères est totale ou partielle mais il faut neutraliser au moins 10% environ des groupes carboxyles présents.

On utilise comme agents de neutralisation les composés solubles à l'eau ou partiellement solubles à l'eau de métaux mono- et/ou polyvalents des groupes I, II, III, IV-A et VIII de la Classification Périodique (voir Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Company, 37ème édition, page 392) cités dans le brevet français n° 1.336.464 ou dans le brevet belge n° 621.846.

5 Les acides carboxyliques contenant plus de 5 atomes de carbone sont des acides carboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques araliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques saturés ou insaturés ou des mélanges d'acides carboxyliques d'origine naturelle ou synthétique présentant des poids moléculaires supérieurs à 103; on citera en particulier les acides naphténiques, les acides gras de tête ——— synthétiques, les acides gras d'huile de coton, les acides gras de tall oil, les acides abiétiques, les acides résiniques, l'acide cinnamique, l'acide phénylbutyrique, l'acide phénylacétique, l'acide salicylique, l'acide oméga-amino-caproïque, la phénylalanine, l'acide N-cyclohexylaminosuccinique; on utilise plus particulièrement les mono- et polyacides carboxyliques aliphatiques saturés et insaturés.


D

Parmi les acides gras saturés, on citera entre autres : les acides caprylique, laurique, myristique, arachidique, béhénique, cérotique, palmitique et stéarique.

En dehors de l'acide oléique, on pourra utiliser par exemple comme acides gras insaturés, l'acide décylénique, l'acide palmitoléique, l'acide dodécylénique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide ricinoléique, l'acide éléostéarique, l'acide parinarique, l'acide arachidonique, l'acide cétoléique, l'acide nervonique.

Parmi les acides polycarboxyliques, on peut citer les acides adipique, pimélique, subérique, azélaïque, undécane dioïque, brassylique, dodécane dioïque ainsi que les acides di- et polycarboxyliques obtenus par des techniques de polymérisation ou d'oxydation ou encore par copolymérisation d'acides carboxyliques insaturés et d'oléfines, de composés vinyliques ou acryliques, ou d'origine pétrochimique, ou par oligomérisation d'acides gras naturels et synthétiques comme dans le cas par exemple des acides dimères.


On peut également utiliser les acides carboxyliques ou polycarboxyliques obtenus par polyaddition ou polycondensation et par exemple les polyesters acides saturés et insaturés, les polyéthers, polyamides ou polyuréthanes contenant des groupes carboxyles.



Les acides carboxyliques à plus de 5 atomes de carbone peuvent être ajoutés aux copolymères de l'éthylène à l'état de sels en quantités de 0,1 à 100% du poids du polymère contenant des ions métalliques. Les additions seront de préférence de 3 à 50% en poids. On utilise de préférence des acides carboxyliques aliphatiques contenant plus de 10 atomes de carbone.

Pour l'incorporation, on peut mélanger le sel polymère et l'acide carboxylique en solution, en émulsion ou à l'état solide à des températures de 10 à 280°C, par incorporation par exemple de l'acide carboxylique tel qu'il, dissous, émulsionné ou fondu, dans une émulsion ou une dispersion du sel de polymère. Cependant, on préfère incorporer l'acide carboxylique dans le sel polymère sur cylindres ou dans un pétrin à des températures supérieures à 50°C. Dans un autre mode de réalisation de l'invention, on ajoute l'acide carboxylique lors même de la préparation du sel métallique du copolymère de l'éthylène. On économise ainsi un stade opératoire et on facilite les manipulations de la masse de résine synthétique car on obtient directement le produit recherché.

Les produits de l'invention peuvent être utilisés tels quels, en solution ou en émulsion, par exemple pour des applications de revêtements; à l'état de substances solides, on peut les utiliser comme élastomères, comme masses d'extrusion ou comme masses de moulage par injection. Ils permettent de préparer



des revêtements, des feuilles et des corps formés à haute transparence et excellente résistance aux agents chimiques, avec des propriétés mécaniques et techniques d'utilisation favorables. Ces produits peuvent être étirés ou filés.

Bien que dans le mode de réalisation préféré de l'invention, on ajoute des acides carboxyliques libres contenant plus de 5 atomes de carbone- ces combinaisons sont les plus faciles à travailler et présentent les propriétés techniques d'utilisation les plus avantageuses- on peut également utiliser, seuls ou en mélange avec les acides carboxyliques libres, des sels acides, neutres ou basiques de ces acides et de métaux mono- et polyvalents. Ces métaux mono- et polyvalents sont par exemple ceux indiqués lors de la description de l'agent de neutralisation. Les quantités de sel d'acides carboxyliques et d'acides carboxyliques libres contenant plus de 5 atomes de carbone représentent de 0,1 à 100% du poids du copolymère contenant les ions métalliques.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de pour cent s'entendant en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

On utilise le sel de sodium d'un copolymère de l'éthylène et de 10% d'acide méthacrylique copolymérisé préparé comme décrit dans le brevet britannique n° 1.011.981,

D

page 10 et qui ne présente plus de fluage dans l'appareil servant à déterminer l'indice de fusion. Cette matière ne peut être travaillée sauf difficultés marquées dans les extrudeuses ou les machines à mouler par injection. Ces difficultés sont dues à l'indice de fusion extrêmement bas du sel de polymère. On montre ci-après que l'addition d'acide stéarique améliore l'indice de fusion de la matière à un point où celle-ci peut être travaillée sans aucune difficulté. A cet effet, on ajoute à 100 parties du sel polymère, sur cylindres cannelés à 120°C, des proportions d'acide stéarique croissantes; on suit l'augmentation de l'aptitude au travail en fonction de l'indice de fusion. On obtient dans tous les cas des masses transparentes qui peuvent être transformées facilement en feuilles ou en articles moulés par injection.

acide stéarique, %: équivalents d'acide par: indice de fusion
équivalent de sodium
dans le polymère

0,0	,0,0	pas de fluage
5,5	env. 0,15	0,8
11	" 0,33	2,2
22	" 0,67	5,5
33	" 1,0	6,0
50	" 1,5	6,5



EXEMPLE 2

A la place du sel de sodium du polymère de l'exemple 1, on utilise le sel de calcium neutre correspondant. Ce sel constitue une masse qui ne fond qu'avec difficulté, qui ne présente aucun fluage dans l'appareil à indice de fusion et ne peut pas être travaillée. On incorpore dans cette matière, sur cylindres nervurés, des quantités croissantes d'acide oléique, à une température supérieure à 120°C sur la surface des cylindres.

	acide oléique, %	équivalents d'acide oléique: par équivalent de calcium dans le polymère	indice de fusion
	0,0	0,0	pas de fluage
env.	5,9	0,16	0,3
"	11	0,3	1,2
"	24	0,65	4,0
"	36,7	1,0	5,0

La matière transparente obtenue peut alors être transformée facilement en feuilles et en corps formés.

EXEMPLE 3

On prépare le sel de zinc d'un copolymère de l'éthylène et de 3,8% d'acide maléique par passage sur cylindres avec de l'acétate de zinc à 120°C et élimination subséquente de l'acide acétique libéré à l'étuve à vide à 150°C. Cette matière constitue un produit impossible à travailler et qui ne s'écoule pas dans l'appareil à indice de fusion. On mélange au pétrin 100 parties de cette matière pendant 30 minutes à 140°C ,

sous atmosphère d'azote, avec 26 parties d'acide ricinoléique; on obtient une masse polymère claire facile à travailler qui présente un indice de fusion de 15.

EXEMPLE 4

On utilise dans les exemples suivants les sels métalliques des polymères énumérés ci-après:

- type 1: copolymère de l'éthylène et de l'acide acrylique
contenant 19,5% d'acide acrylique copolymérisé, indice
de fusion 120 g/10 mn.
- type 2: copolymère de l'éthylène et de l'acide méthacrylique
contenant 31% d'acide méthacrylique copolymérisé;
indice de fusion 18 g/10 mn.
- type 3: copolymère de 9,5% d'acide acrylique, 10% d'acrylate
d'éthyle et 80,5% d'éthylène; indice de fusion 16g/10 mn.

Les sels de calcium des types 1 et 2 de polymères ne présentent aucun fluage dans l'appareil à indice de fusion. Après incorporation au pétrin à 120°C de 15% d'acide oléique les indices de fusion sont respectivement de 9,5 et 1,8 g /10 mn. Les masses polymères claires peuvent alors être travaillées.

EXEMPLE 5

Le sel d'aluminium du polymère de type III (exemple 4) est une masse fortement réticulée qui ne fond plus. Après incorporation de 15% d'acide linoléique (environ 0,5% d'équivalents d'acide par équivalent d'aluminium dans le polymère) le sel polymère ne présente plus le caractère réticulé,

V

il est transparent, se travaille bien et présente un indice de fusion de 2,8.

EXEMPLE 6

On décrit ci-après, en référence au sel de calcium du polymère de type 1 (exemple 4) l'effet de types variés d'acides carboxyliques et de leurs sels métalliques. L'incorporation a lieu au pétrin à l'abri de l'air à 150°C.

<u>%</u> :		<u>:indice de fusion</u>
0,0		pas de fluage
10	acide stéarique	11
5,0	acide adipique	9
8,0	acide azélaïque	14
15,0	acide abiétique	2,9
9,0	acide phénylacétique	16
11	acide epsilon-amino-caproïque	8
8	copolymère de 37 moles % d'acide acrylique et 63 moles % d'éthylène	1,2
20	stéarate de magnésium	5
15	stéarate de zinc	1,5
25	monooléate de calcium	4
10	ricinoléate de potassium	8
30	oléate de plomb	12
18	monoazélate de sodium	4

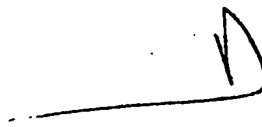
D

EXEMPLE 7

On mélange au pétrin un polymère de 90% d'éthylène et 10% d'acide méthacrylique salifié à l'état de sel de sodium à 70% et qui présente un allongement à la rupture de 490%, avec de l'acide stéarique, à 120°C. Après 5 jours de conservation, on détermine les allongements à la rupture rapportés ci-après:

<u>acide stéarique, %</u>	:	<u>allongement à la rupture, %</u>
-		490
5		540
10		551

L'augmentation de l'allongement à la rupture provoque une amélioration de l'aptitude au travail de la matière par soufflage ainsi qu'un meilleur comportement élastique des feuilles obtenues par cette technique.



R E S U M E

Nouvelles masses de résines synthétiques formables à base de copolymères de l'éthylène et d'acides carboxyliques α - β -insaturés accompagnés éventuellement d'autres comonomères dans lesquelles les atomes d'hydrogène des groupes carboxyles sont remplacés en totalité ou en partie par des ions métalliques mono- ou polyvalents, les copolymères exempts d'ions métalliques présentant un indice de fusion d'au moins 0,2 g/10 mn, remarquables notamment par les points suivants pris isolément ou en combinaisons :

1°. Les masses contiennent de 0,1 à 100% en poids, par rapport au copolymère contenant des ions métalliques, d'acides carboxyliques contenant plus de 5 atomes de carbone.

2°. Les masses contiennent de 3 à 50% en poids d'acides carboxyliques contenant plus de 5 atomes de carbone.

3°. Les acides carboxyliques sont des acides carboxyliques aliphatiques contenant plus de 10 atomes de carbone.

19 PAGES

Bruxelles, le 29 MAI 1967

Société dite : FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

P.Pon. CASINET BEDE

3. Sede et 1. Sede :

